

378744



MEMORIA DESCRIPTIVA

— PATENTE DE INVENCION.

DURACION: veinte AÑOS

OBJETO: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN POLIMERO SOLIDO".

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLAS. <u>608</u>
SUBCLASE <u>9</u>

— PRIORIDAD : Pais : Estados Unidos de Norteamerica.

Serial núm. 818.709.

Depositada el día 23 de abril de 1.969.

Solicitante: PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

Residencia: BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.

Nacionalidad: Norteamericana.



La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un polímero mixto sólido de propileno y de etileno. También se refiere a una operación combinada en la cual una zona de homopolimerización y una zona de copolimerización son hechas funcionar en combinación con un sistema de separación de propileno y etileno y con una zona de lavado de polímero.

Según un concepto de la presente invención, se produce un producto homopolímero y copolímero mixto y sólido mediante la combinación de una homopolimerización de masa catalizada y de una copolimerización de masa catalizada, recuperándose y lavándose el sólido con una fracción impura de los monómeros que se han hecho así reaccionar, obteniéndose la fracción por un fraccionamiento de monómeros en exceso sin reaccionar para producir una corriente que contiene catalizador y todo polímero soluble, una corriente que contiene una mezcla de los monómeros, usando una parte de la corriente de monómeros como dicha fracción impura, fraccionando otra parte de la misma para obtener uno de los monómeros para la homopolimerización y la mezcla de los monómeros para dicha copolimerización.

Según otro concepto de la invención, se crea un procedimiento para la producción de un polímero sólido y mixto de propileno y etileno, preparado polimerizando primero propileno y polimerizando luego ulteriormente en presencia de etileno, recuperando un polímero sólido mixto así producido, lavando el polímero sólido con una corriente que contiene propileno impuro, conduciendo el efluente de lavado a una zona de fraccionamiento desde la cual se eliminan productos de fondo que contienen polímero soluble, residuos de catalizador y cualesquiera otros aditivos son eliminados, y de una parte superior de la cual se obtiene una corriente de propileno impuro que contiene etileno usado como dicho



líquido de lavado y como alimentación a otra zona de fraccionamiento, de la cual se obtiene, como producto de fondo, un propileno esencialmente puro y esencialmente libre de todo etileno y un producto de cabeza que contiene etileno y algún propileno, usándose la corriente de propileno esencialmente libre para la homopolimerización de propileno, y usándose la corriente restante para la copolimerización. Según otro de sus conceptos, la invención crea una combinación de operaciones en la cual un líquido impuro de lavado es usado para tratar un efluente de polimerización para lavar polímero sólido en él contenido, separándose luego la corriente impura para recuperar en ella cuando menos una corriente pura adecuada para la homopolimerización y otra corriente adecuada para la copolimerización.

Según otro concepto de la invención, se crean aparatos como los que se describen a continuación para ejecutar el procedimiento o método de la invención.

Se ha comprobado que puede producirse y recuperarse eficazmente un copolímero mixto de propileno y etileno usando como corriente impura de lavado de propileno que contiene etileno y que, al hacerlo así, puede obtenerse un sistema de zona de fraccionamiento que permite realizar un considerable ahorro en la capacidad y en el coste del fraccionamiento. Así, pueden obtenerse de dos fraccionadores o dos zonas de fraccionamiento tres corrientes de distintas composiciones, cada una de una pureza no superior a la requerida. Así, puede obtenerse una corriente de propileno de pureza relativamente elevada para la homopolimerización de propileno. Puede obtenerse una corriente de propileno-etileno razonablemente pura, adecuada para la copolimerización de los dos componentes contenidos en ella, y una corriente de propileno-etileno, menos pura, adecuada para lavar el producto polímero sólido



lido, liberándolo de residuos de catalizador y de polímero soluble.

65 Los polímeros de la invención (corrientemente copolímeros por bloques) de especial interés son los hechos, por ejemplo polimerizando en masa propileno solo durante la fase inicial, para obtener polipropileno. Luego se añade etileno al sistema de polimerización y se polimeriza simultáneamente con propileno adicional para obtener un copolímero al azar de etileno y de propileno. Se cree que el copolímero de etileno-propileno crece en gran medida en los extremos de las cadenas de polipropileno producidas previamente, produciendo así moléculas que contienen un bloque de polipropileno puro más un bloque de copolímero al azar de etileno-propileno. Tal producto es útil especialmente como polipropileno de gran resistencia a los impactos cuando se produce según la presente invención, es decir que tiene una baja temperatura de fragilidad y un módulo de flexión aceptable.

70

75

En las dos polimerizaciones pueden emplearse el mismo catalizador o catalizadores distintos. En la actualidad, es más práctico añadir simplemente catalizador de la misma clase empleada en la primera reacción para ejecutar la segunda.

80

Según la presente invención, se crea un procedimiento para la producción de un polímero sólido mixto de propileno-etileno que comprende una homopolimerización de propileno en una zona de homopolimerización, en condiciones de homopolimerización en fase líquida, en condiciones de homopolimerización y con un adecuado catalizador, en ausencia esencial de etileno, y luego, en una zona de copolimerización, en condiciones de copolimerización y con un adecuado catalizador, la copolimerización en fase líquida de etileno y propileno con homopolímero producido en dicha zona de homopolimerización, la recuperación de dicha zona de copolimeriza-

85

90



ción de una masa polímera sólida que contiene un copolímero mixto
de etileno-propileno, que contiene una parte constituida esencial-
mente sólo de polipropileno y una parte de copolímero de etileno-
propileno, la separación de dicha masa polímero sólida de la fase
95 líquida, del etileno sin reaccionar, del propileno, del cataliza-
dor y de todo polímero soluble en fase líquida mediante el lavado
de éste con una corriente de líquido que contiene propileno líqui-
do impuro y que también contiene etileno, la recuperación de dicha
masa polímera sólida, la conducción de la corriente líquida de
100 propileno líquido impuro así usada a una primera zona de fraccio-
namiento, separando en ella de los hidrocarburos como corriente
de fondo, catalizador y polímero soluble, y como corriente de ca-
beza una corriente que contiene hidrocarburos, incluidos etileno
y propileno, usando una parte de dicha corriente de cabeza como
105 dicha corriente líquida que contiene propileno líquido impuro para
lavar dicha masa polímera sólida, la conducción de otra parte de
dicha corriente de cabeza a una segunda zona de fraccionamiento,
separándose en ella una primera corriente de propileno esencial-
mente exenta de etileno y una segunda corriente que contiene eti-
110 leno y propileno, conduciéndose dicha primera corriente a dicha
zona de homopolimerización y dicha segunda corriente a dicha zona
de copolimerización.

Como puede emplearse en la polimerización una gran va-
riedad de sistemas de catalizador, no se quiere limitar la inven-
115 ción a ningún sistema particular de catalizador. Los sistemas de
catalizador adecuados para ser usados en la polimerización son
los capaces de polimerizar una mono-1-olefina en una polimeriza-
ción en masa y en condiciones tales que se produce polímero sólido
en forma de partículas. Los sistemas catalizadores adecuados para
120 el uso pueden ser definidos ampliamente como comprendiendo un com-



125 puesto organometálico y una sal metálica. Un catalizador particularmente adecuado es un catalizador que comprende (a) un compuesto de la fórmula $R_n M X_m$, donde R es un radical de alquilo, de cicloalquilo o de arilo o combinaciones de estos radicales, como alcarilo, aralquilo y alquilocicloalquilo, X es hidrógeno o un halógeno, incluidos el cloro, el bromo, el yodo y el flúor, M es aluminio, galio, indio o talio, n es una cifra comprendida entre 1 y 3 inclusive, m es una cifra comprendida entre 0 y 2 inclusive, y la suma de m y n es igual a la valencia del metal M, y (b) es un haluro de un metal de los Grupos IV-B, V-B, VI-B u VIII. Los radicales de hidrocarburo que pueden ser puestos en sustitución de R en la fórmula anteriormente indicada comprenden los radicales que tienen hasta 20 átomos de carbono aproximadamente cada uno. Los radicales que tienen 10 átomos de carbono o menos son preferidos porque la composición catalítica resultante posee una mayor actividad para iniciar la polimerización.

135 El componente haluro de metal del sistema catalizador es preferiblemente un haluro de un metal del Grupo IV-A, es decir, titanio, zirconio, hafnio y germanio. Sin embargo, pueden también emplearse en el sistema catalizador haluros de metales de los otros grupos indicados anteriormente, y por ejemplo el vanadio, molibdeno, tungsteno, cobalto y hierro, pueden también ser empleados en el sistema catalizador. Los tricloruros, trifluoruros, tribromuros y triyoduros, así como los tetracloruros, tetrafluoruros, tetrabromuros y tetrayoduros de los distintos metales pueden ser usados en el sistema catalizador, individualmente o en forma de mezclas de dos o más de los haluros metálicos. Corrientemente, se prefiere emplear un tricloruro, como por ejemplo el tricloruro de titanio, en la polimerización.

140
145
150 Un sistema catalizador preferido empleado en las polime-

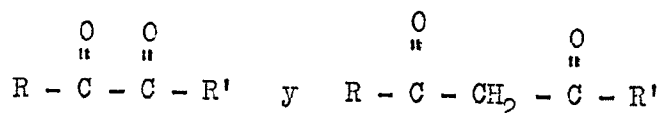


155 ralizaciones comprende un cloruro de dialquilaluminio y un tricloruro de titanio, preparándose preferiblemente este último compuesto por reducción de tetracloruro de titanio en presencia de aluminio. El producto de la reducción es preferiblemente un complejo de la fórmula $3TiCl_3 \cdot AlCl_3$. La reacción de reducción es ejecutada corrientemente a una temperatura elevada, por ejemplo a una temperatura comprendida entre 182° y 316° C., y preferiblemente entre 191° y 232° C.

160 La cantidad de catalizador empleada en las polimerizaciones puede variar dentro de límites más bien amplios y depende, cuando menos hasta cierto punto, del sistema de catalizador particular utilizado.

165 Aun cuando no es esencial para la ejecución de las polimerizaciones, es a menudo deseable ejecutarlas en presencia de hidrógeno elemental. Cuando así se procede, se añade el hidrógeno en una cantidad suficiente para proporcionar de 0,15 a 0,40% molar de hidrógeno en la fase líquida de mono-1-olefina en las zonas de polimerización. La productividad del catalizador es aumentada y resultan mejoradas ciertas propiedades del polímero, por ejemplo el módulo de flexión.

175 Las dicetonas son empleadas para eliminar del producto polímero el residuo de catalizador y las que son particularmente adecuadas para ser usadas en la práctica de la presente invención comprenden las alfa-dicetonas y beta-dicetonas. Estas dicetonas pueden también ser definidas como elegidas en el grupo constituido por compuestos de las fórmulas :



180 donde R y R' son radicales hidrocarbonados, como alquilo, cicloal



quilo y arilo. Los siguientes son ejemplos de alfa-dicetonas adecuadas :

- 185
- 2,3-butandiona,
 - 2,3-pentandiona,
 - 3,4-hexandiona,
 - 4-metil-2,3-pentandiona,
 - 3,4-heptandiona, y similares.

Las betadice-tonas adecuadas comprenden :

- 190
- 2,4-pentandiona (acetilacetona),
 - 2,4-hexandiona,
 - 2,4-heptandiona,
 - 5-metil-2,4-hexandiona,
 - 2,4-octandiona, y similares.

195 En la ejecución de la invención, se polimeriza propileno en propileno líquido como medio de reacción en presencia de un catalizador de polimerización para producir homopolímero de propileno. Una vez que se ha polimerizado una fracción deseada del propileno, se añade a la masa de reacción etileno y se continúa el procedimiento de polimerización con la producción de copolímero de propileno-etileno. Las dos polimerizaciones pueden ser ejecutadas al mismo nivel de temperatura o a niveles de temperatura distintos. Preferiblemente, el propileno es polimerizado separadamente a una temperatura comprendida aproximadamente entre 27° y 66° C. y la copolimerización de propileno y etileno a una temperatura inferior a 38° C. aproximadamente.

200

205

La proporción entre el homopolímero de propileno y el copolímero de propileno-etileno puede ser variada ampliamente, constituyendo generalmente la parte de homopolímero de propileno más del 50%, y preferiblemente entre aproximadamente el 65 y aproximadamente el 90% del polímero total.

210

Aun cuando en el dibujo se representan dos reactores continuos, puede usarse un reactor de una sola carga. Alternativamente, podrían usarse reactores de dos cargas pasando el homopolí-



215 mero de propileno producido en el primero al segundo para la producción de copolímero. Si se prefiere el procedimiento continuo, podrá usarse en cada fase de polimerización más de un reactor continuo.

220 Se añade propileno al reactor de polimerización en estado líquido, y también puede añadirse etileno en forma de líquido, aún cuando es generalmente más económico usar etileno en estado gaseoso.

225 Refiriéndonos ahora al dibujo, se conduce propileno 1 de producción (es decir de alimentación), juntamente con propileno 29 de reciclado, por 10, al reactor 51 de polimerización de propileno. No se representan fases clásicas para purificar el propileno de venenos de catalizador, como agua, oxígeno, etc. Tales contaminaciones son eliminadas clásicamente por adsorción, extracción, etc. Los ingredientes de catalizador, y precisamente el complejo de tricloruro de titanio y el cloruro de dietilaluminio entran en
230 el sistema por 3 y respectivamente por 7. Se prefiere, aunque no es esencial, añadir directamente a la masa de reacción el complejo $TiCl_3$ a la corriente de alimentación de propileno y el cloruro de dietilaluminio. El hidrógeno es añadido por 4.

235 Se representa un sencillo reactor 51 con agitador, del tipo en forma de bote, aun cuando pueden emplearse otros tipos clásicos. No se representan los serpentines y camisas de enfriamiento, los controles de presión y de temperatura, las bombas y otros bien conocidos accesorios de reacción, digo de reactor.

240 Las condiciones empleadas en el reactor de polimerización de propileno varían algo según el sistema catalizador usado, la velocidad de producción deseada, la capacidad de eliminación de calor del reactor, etc. Generalmente, la temperatura estará comprendida aproximadamente entre -18° y $+71^\circ$ C. y la presión será su

378744



245 ficiente para mantener el propileno en estado líquido, es decir
estará comprendida entre 20 y 69 atmósferas absolutas. El tiempo
de permanencia en el reactor 51 puede estar comprendido aproximadamente
entre 1 hora y 10 horas, prefiriéndose un tiempo de permanencia de
aproximadamente 3 horas para la conversión en polipropileno de un
porcentaje deseado del propileno. En las condiciones de temperatura
250 y de presión anteriormente indicadas, el polímero es producido en
forma de partículas sólidas en el reactor 51. El efluente del reactor
51 consiste así en un barro reactivo de partículas sólidas de polipropileno
en propileno líquido, juntamente con catalizador, y una pequeña cantidad
de polipropileno soluble de bajo peso molecular. El barro reactivo es
255 conducido directamente al reactor 52 al que se alimenta por 13 un
concentrado de etileno. La reacción continúa en el reactor 52 con la
polimerización del propileno y del etileno, formando el copolímero
mixto final de propileno y etileno. Al reactor 52 puede también
260 añadirse catalizador adicional del mismo tipo o de tipo distinto
del catalizador añadido al reactor 51, aunque no es generalmente
necesario.

En el reactor (52) se produce un copolímero al azar de etileno-propileno
y se cree que la mayor parte de este copolímero se forma sobre las
265 moléculas de polipropileno previamente producidas en el reactor 51.
La relación entre el etileno y el propileno en la parte de copolímero
producida en el reactor 52 puede ser regulada sobre todo valor deseado
variando la concentración del etileno dentro del propileno líquido
contenido en el reactor 52, variándose ésta, a su vez, modificando
270 la velocidad de flujo de la corriente 13 de concentrado de etileno
hacia el reactor 52 y/o la concentración del etileno en dicha corriente
13. La relación entre el homopolímero de propileno y el copolímero al
azar de etileno-

**POOR
QUALITY**



275 propileno en el producto polímero final es regulada fácilmente
variando la cantidad del polímero producido en el reactor 51 con
respecto al polímero producido en el reactor 52. Si se desea una
elevada proporción de homopolímero de propileno en el producto
final, entonces el reactor 51 será de dimensiones mucho mayores
que el reactor 52, o bien varios reactores podrán ser usados en
280 la primera zona de polimerización y sólo un reactor en la segunda
zona de polimerización.

El efluente procedente del reactor 52, que contiene el
producto polímero final, hecho barro en propileno líquido resi-
dual, es mezclado con agentes eliminadores de catalizador, por
285 ejemplo acetilacetona y óxido de propileno, y la mezcla total es
introducida en el contactor 53 con agitador. Los agentes de eli-
minación de catalizador reaccionan con los componentes residuales
de catalizador en el contactor 53, convirtiendo dichos componentes
en un estado soluble que permite su eliminación en la columna de
290 lavado 54.

Efluente tratado, procedente del contactor 53, es intro-
ducido en la parte superior de la columna de lavado 54, donde las
partículas de polímero sólido se depositan lentamente a través de
una corriente ascendente de propileno líquido. El tratamiento en
295 contracorriente de las partículas de polímero con el propileno
líquido se traduce en la eliminación por la parte superior, por
19, de una corriente de propileno líquido que contiene la mayor
parte de los residuos de catalizador y de polímero soluble. De la
parte inferior de la columna de lavado 18 se elimina polímero puri-
300 ficado y lavado, que es conducido a operaciones de secado, como por
ejemplo de secado instantáneo y extrusión, para separar el propile-
no líquido residual del producto polímero final seco. El propileno
gaseoso eliminado en las operaciones de secado instantáneo y de ex-



305 trusión es conducido, por 24, a la parte inferior del primer fraccionador (55), al cual es conducida también la corriente superior procedente de la columna de lavado 19.

310 El fraccionador 55 sirve para separar los residuos de catalizador y el polímero soluble de la considerable cantidad de propileno líquido contenida en la corriente (19). Dichos residuos de catalizador y polímero soluble, juntamente con una pequeña cantidad de propileno líquido (para obtener una corriente bombeable de reducida viscosidad), son eliminados del fraccionador 55 por 26 y conducidos a la recuperación u otras operaciones de tratamiento.

315 El producto de cabeza procedente del fraccionador 55, que contiene propileno, etileno e hidrógeno, es condensado parcialmente en el refrigerador 56 y el efluente procedente de éste es conducido al acumulador 57, donde la fase líquida, rica en propileno, se separa de la fase de vapor no condensado. Una parte de 320 la fase líquida es usada como reflujo para el fraccionador 55 y el resto es conducido por 17 a la columna de lavado 54. La parte condensada y rica en propileno del producto de cabeza procedente del fraccionador 55 es usada así, ventajosamente, como líquido de lavado en la columna 54, sin tratamiento adicional alguno.

325 Según la invención, y como una característica especial de la misma, aun cuando la corriente 17 contiene algún etileno, no es necesario eliminarlo con fines de lavado, con lo cual se evitan costes adicionales de fraccionamiento.

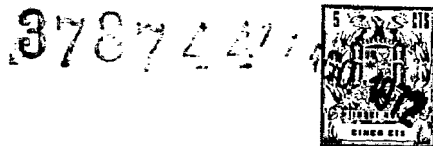
330 Así, un aspecto específico de la invención prevé, en combinación, un fraccionamiento del cual se toma, de manera relativamente barata, una corriente de lavado, basándose dicho aspecto en una combinación de factores, incluido el de que en el momento de lavar el polímero la actividad del catalizador ha sido esencial



mente destruída, por cuya razón la eliminación del catalizador
335 residual y del polímero soluble puede ser efectuada con una co-
rriente impura, es decir una corriente que contiene una impor -
tante cantidad de etileno, ahorrándose así gastos considerables de
purificación y de control.

La parte no condensada procedente del acumulador 57 es
340 conducida por el conducto 25 al fraccionador 58, que separa un
producto de fondo constituido por propileno de gran pureza de un
concentrado superior de etileno. El propileno de gran pureza es ne-
cesario en el reactor 51 como material de alimentación para la pre-
paración del homopolímero de propileno deseado, por lo cual es
345 conducido a dicho reactor por 29. El producto concentrado de cabe-
za de etileno procedente del fraccionador 58 es condensado parcial-
mente por el refrigerador 59 y el efluente de éste es conducido al
acumulador 60, desde el cual el hidrógeno no condensado es purgado
por 28. Una parte de la porción condensada es usada para proveer
350 el fraccionador 58 con reflujo y el resto es conducido por 27 como
producto de alimentación al reactor 52. No es necesario preparar
una corriente de etileno de gran pureza destinada a ser usada como
producto de alimentación del reactor 52, ya que en dicho reactor
se requiere una mezcla de propileno y etileno para la producción
355 de la parte copolimera del producto polímero final. Por consiguien-
te, el fraccionador 58 está previsto de una eficacia capaz sola-
mente de separar un propileno de fondo de gran pureza de un con-
centrado de etileno (siendo el propileno el componente menor) de
cabeza. Los gastos de fraccionamiento quedan así grandemente redu-
360 cidos.

Así, según un aspecto de la presente invención, se han
combinado los factores de que el propileno tiene que ser puro en
el reactor 51, pero que el etileno no necesita serlo en el reactor



365 52, y de que el líquido de lavado puede estar notablemente "con-
taminado" con etileno lo que permite un esquema de fraccionamien-
to simplificado para la separación de una corriente 19 de propi-
leno-etileno en (1) una corriente 17 de concentrado de propileno,
adecuada para lavar el polímero eliminando de él las impurezas;
(2) una corriente 29 de producto propileno de grandísima pureza,
370 necesario para la preparación de homopolímero de propileno; y (3)
una corriente de concentrado de etileno 27 adecuada para el uso
en la preparación de copolímero de propileno-etileno.

La proporción de las partes de polipropileno y de polie-
tileno-propileno del producto puede ser variada dentro de amplios
375 límites. En general, la porción prevalentemente de polipropileno
del producto copolímero resultante constituye el 50 - 90, y prefe-
riblemente el 75 - 85 por ciento en peso del producto final.

La corriente de efluente recuperada del reactor compren-
de polímero sólido, residuo de catalizador, polímero soluble y pro-
380 pileno líquido. La corriente contiene corrientemente de 25 a 40,
y preferiblemente un 35 por ciento en peso de polímero sólido.

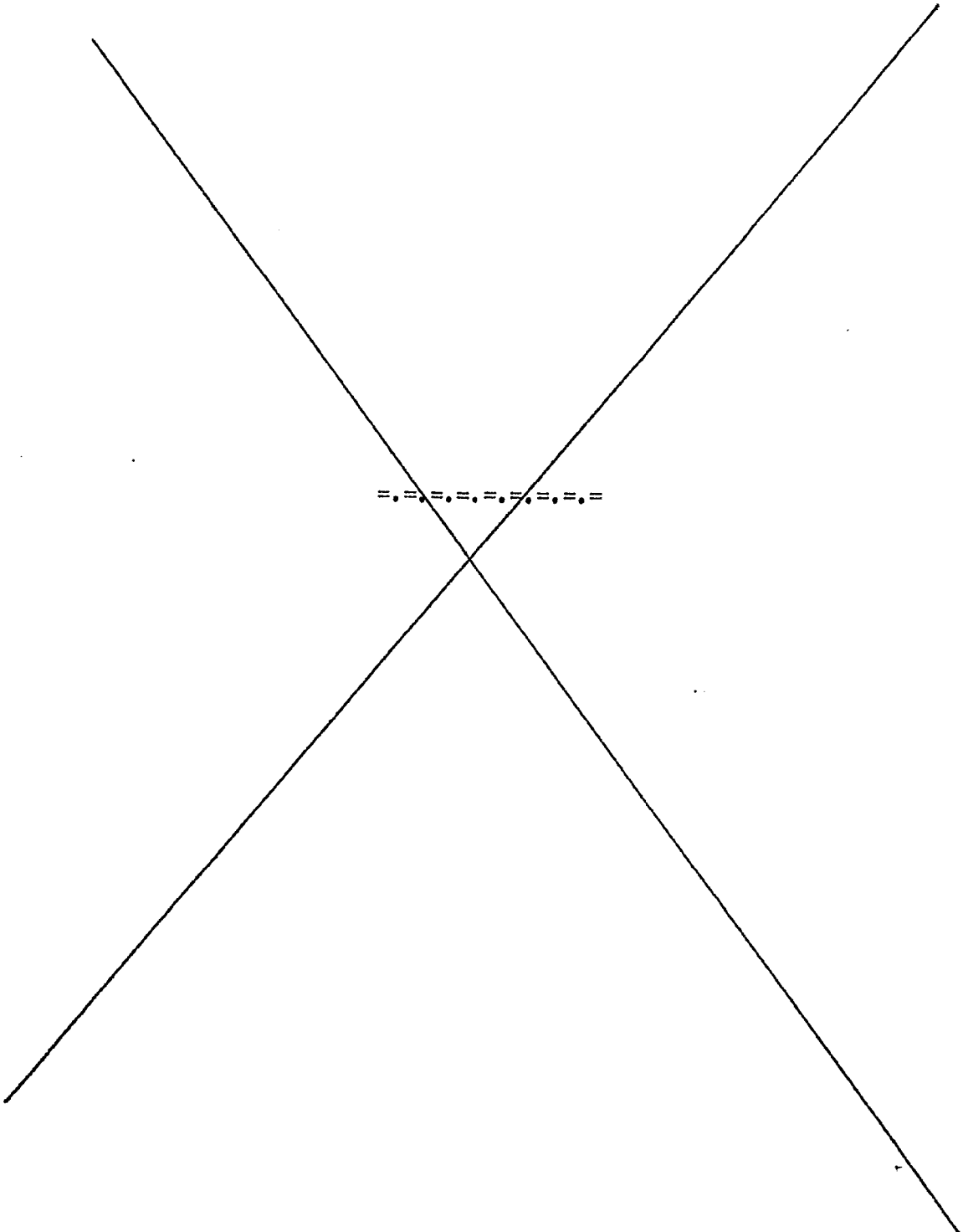
El producto polímero preparado según la presente inven-
ción tiene utilidad en aplicaciones donde se emplean plásticos só-
lidos. El polímero puede ser moldeado para obtener objetos de cual-
385 quier forma deseada, como botellas y otros recipientes para líqui-
dos. Además, el producto puede ser reducido por extrusión a fibras
y tubos.

Con preferencia, se añade acetilacetona mezclada con
óxido de propileno. La cantidad de agente de tratamiento añadido
390 de este modo puede oscilar entre 1 y 5 veces el equivalente este-
quiométrico, referida a la cantidad de catalizador presenta. El
tiempo de permanencia en el tanque de contacto puede variar dentro
de amplios límites, por ejemplo entre 5 minutos y 1 hora. Sin en-



395 bargo, se prefiere corrientemente usar un tiempo de contacto comprendido entre 20 y 30 minutos.

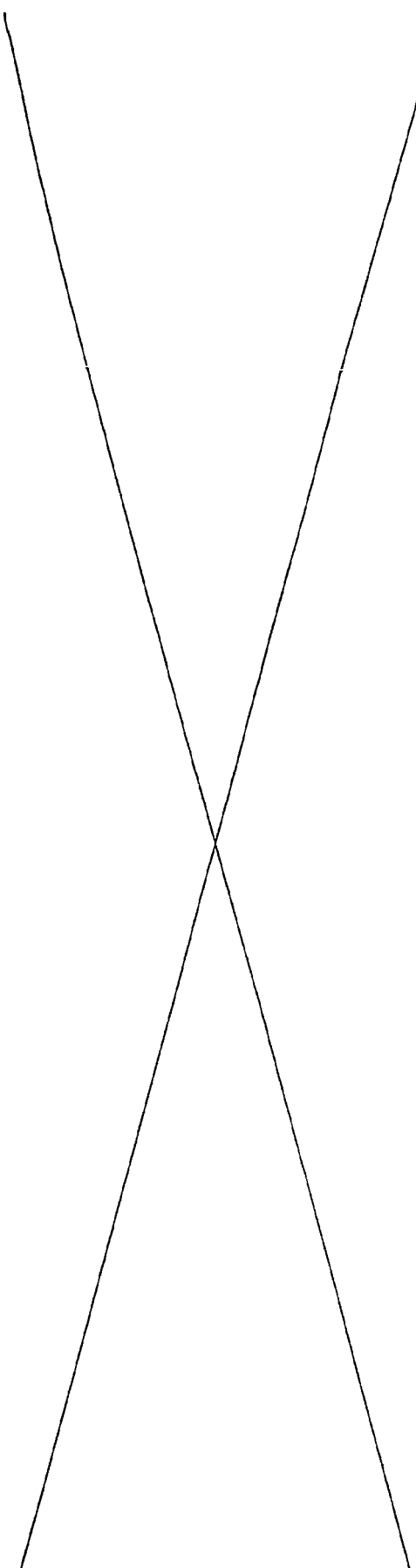
Para ilustrar con mayor detalle el funcionamiento de una instalación para la producción de copolímero de propileno-etileno que emplea el esquema de fraccionamiento simplificado según la invención, se presenta el siguiente balance de material:



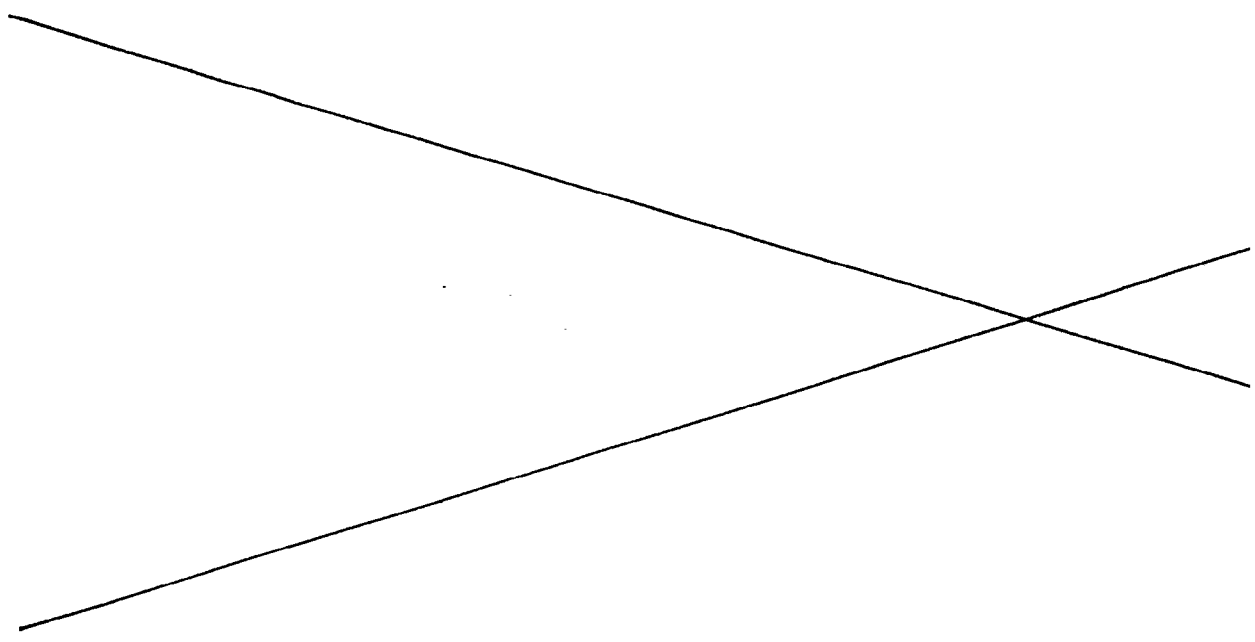
870,004



400	(1)	(3)	(8)	(4)	(10)	(7)	(11)	(12)	(14)	(15)
Compuerta de	Propileno	Propileno to-	Etileno	Propileno to-	Etileno de	Etileno de	Etileno de	Etileno de	Etileno de	Etileno de
Componente de rellenar	de rellenar	tal de la pri-	de rellenar	tal de la pri-	la primera	la primera	la primera	la primera	la primera	la primera
L./G/a	Catalizador de rellenar	mera Polimeri-	Hidrogeno	mera Polimeri-	polimeriza-	polimeriza-	polimeriza-	polimeriza-	polimeriza-	polimeriza-
	H./G/a	zación		zación	ción	ción	ción	ción	ción	ción
	---	---	14,700	---	30	---	---	34,960	21,660	---
	105,524	---	---	---	282,070	---	188,500	9,380	188,600	---
	---	---	---	30	30	---	30	10	40	---
	---	---	---	---	---	---	91,040	---	112,620	---
	---	---	---	---	---	---	2,560	---	2,560	---
	---	90	---	---	92	---	92	---	92	---
	---	---	---	---	---	78	78	---	78	---
	---	---	---	---	---	---	---	---	---	1058
	---	---	---	---	---	---	---	---	---	230
	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	105,524	90	14,700	30	282,222	78	282,300	44,350	326,650	1288
Total, lbs/G/a										



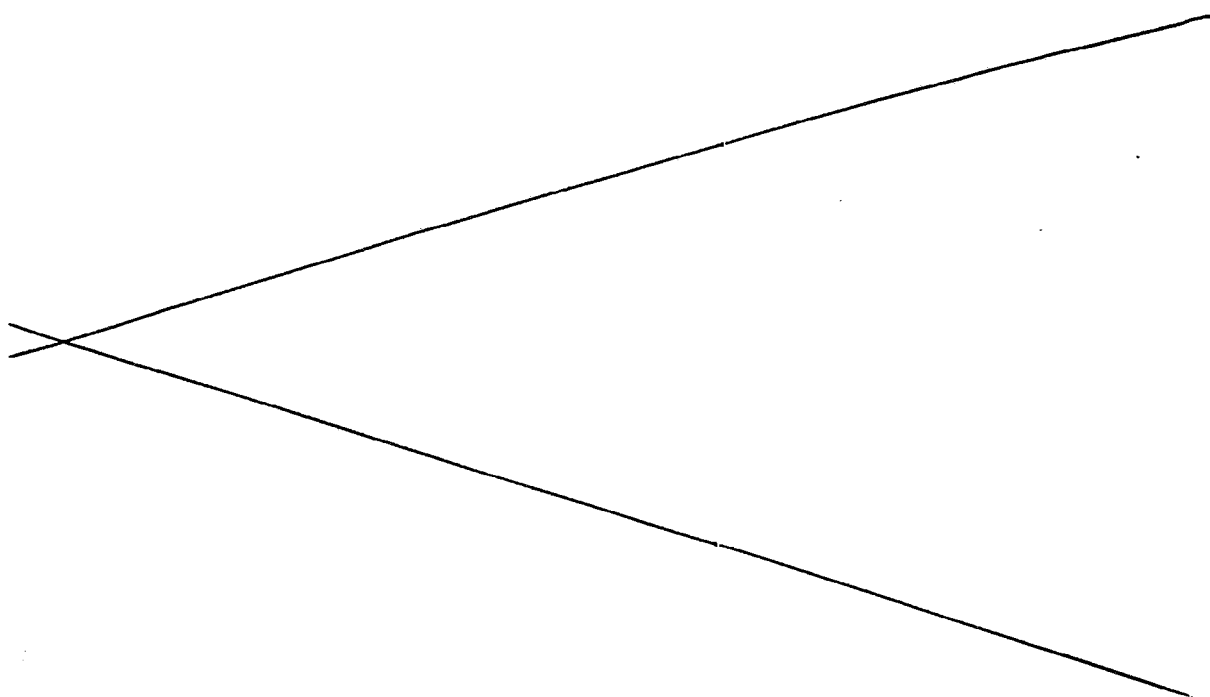
400	Corriente nº	(1)	(3)	(8)	(4)	(10)	(7)
405	Componente de rellenar kg/día	Propileno de rellenar	Catalizador	Etileno de rellenar	Hidrógeno	Propileno to- tal de la pri- mera polimeri- zación	catáli-
	Etileno	---	---	14,700	---	30	---
	Propileno	105,534	---	---	---	282,070	---
	Hidrógeno	---	---	---	30	30	---
	Polipropileno	---	---	---	---	---	---
410	Polímero soluble	---	---	---	---	---	---
	TiCl ₃	---	92	---	---	92	---
	DIAC	---	---	---	---	---	---
	Acetilacetona	---	---	---	---	---	---
	Óxido de propileno-	---	---	---	---	---	---
415	Ceniza	---	---	---	---	---	---
	Total, kgs/día	105,534	92	14,700	30	282,222	---



378744



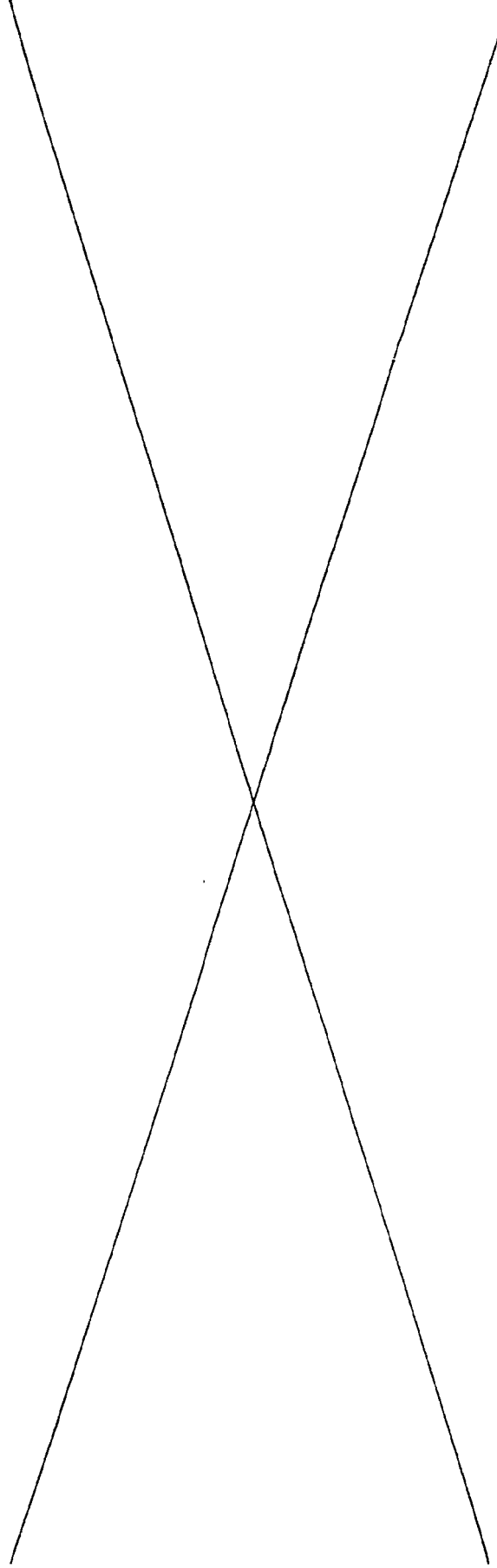
(10) Etileno to- de la pri- a polimeri- ción	(7) catalizador	(11) Efluente de la primera polimeriza- ción	(13) Etileno a la segunda polimeriza- ción	(14) Efluente de la segunda polimeriza- ción	(15) Reactivos de elimina- ción de ca- talizador
30	---	---	34,960	21,660	---
2,070	---	188,500	9,380	188,600	---
30	---	30	10	40	---
---	---	91,040	---	113,620	---
---	---	2,560	---	2,560	---
92	---	92	---	92	---
---	78	78	---	78	---
---	---	---	---	---	1058
---	---	---	---	---	230
---	---	---	---	---	---
2,222	78	282,300	44,350	326,650	1288





Balance de material (continuación)

Corriente nº	(16)	(17)	(18)	(19)	(23)	(24)	(25)	(26)	(27)	(28)	(29)			
420	Fluyente de contactador de Propileno eliminación a la co- luna de lavado	21,660	15,340	4,300	32,700	Gas de secado instantáneo procedente del refrigerador	3,900	4,300	21,660	Residuo de catalizador soluble	---	20,260	1,210	30
	Propileno	188,600	405,200	105,600	488,200	Propileno re- cuperado del polímero la- vado	113,000	105,600	185,996	Etileno de reci- clado	504	9,380	80	176,536
	Hidrógeno	40	---	---	40	---	---	---	40	---	---	10	30	---
	Polipropileno	113,620	---	113,620	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	Polímero soluble	2,560	---	---	2,560	---	---	---	---	2,560	---	---	---	---
430	TiCl ₃	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	DIAC	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	Acetilacetona	678	---	---	678	---	---	---	---	678	---	---	---	---
	Oxido de pro- pileno	84	---	---	84	---	---	---	---	84	---	---	---	---
435	Geniza	696	---	---	696	---	---	---	---	696	---	---	---	---
	Total, kg/afa	327,938	420,540	323,520	524,958	116,900	109,900	207,696	4,522	39,650	1,320	176,566		



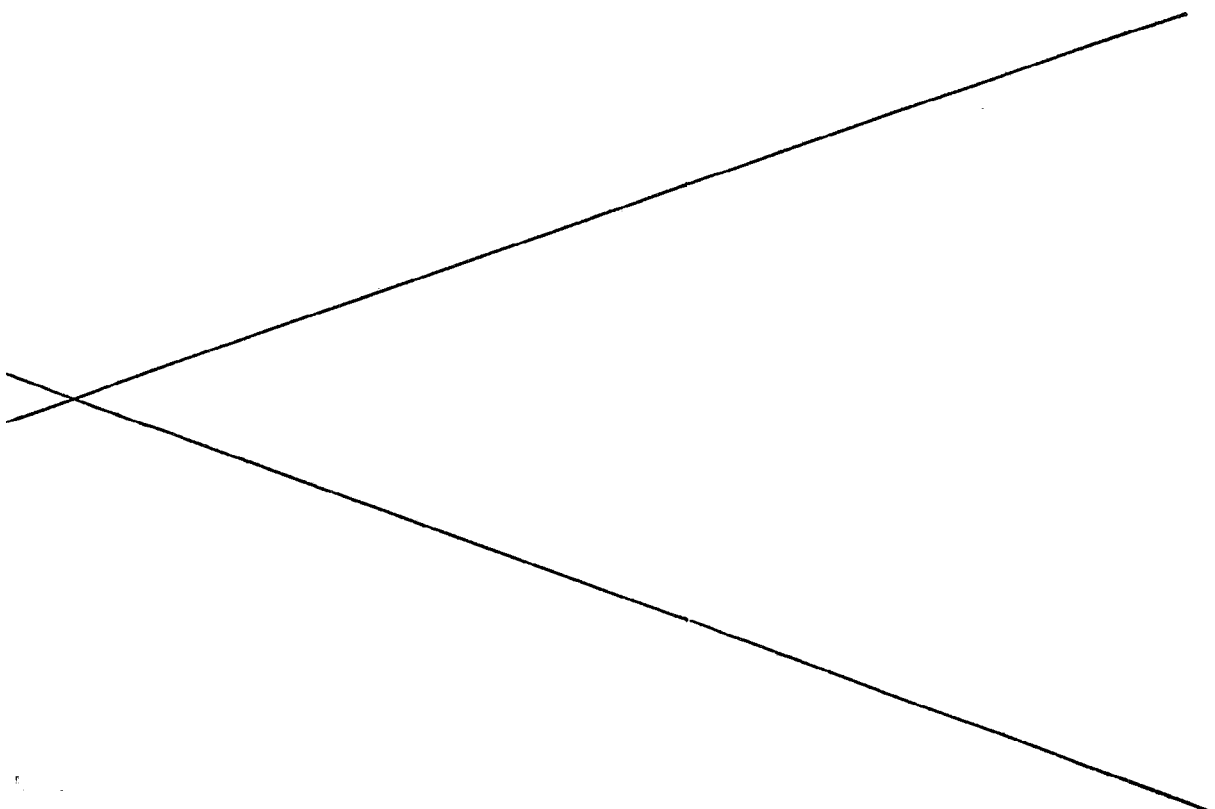
Balance de material (continuación)

Corriente nº	(16)	(17)	(18)	(19)	(23)	(24)	
420	Efluente de contactor de eliminación de catalizador	Propileno a la columna de lavado	Propileno lavado	Cabeza de columna de lavado	Gas de secado instantáneo procedente del refrigerador	Propileno curado del polímero	
	kg/día					vaño	
425	Etileno	21,660	15,340	4,300	32,700	3,900	14,300
	Propileno	188,600	405,200	105,600	488,200	113,000	105,600
	Hidrógeno	40	---	---	40	---	---
	Polipropileno	113,620	---	113,620	---	---	---
	Polímero soluble	2,560	---	---	2,560	---	---
430	TiCl ₃	---	---	---	---	---	---
	DIAC	---	---	---	---	---	---
	Acetilacetona	678	---	---	678	---	---
	Oxido de propileno	84	---	---	84	---	---
435	Geniza	696	---	---	696	---	---
	Total, kg/día	327,938	420,540	223,520	524,958	116,900	109,900

378744



	(24)	(25)	(26)	(27)	(28)	(29)
Estado del reactor	Propileno recuperado del polímero lavado	Alimentación al segundo fraccionador	Residuo de catalizador y polímero soluble	Etileno de reciclado	Gases de purga	Propileno purificado
00	4,300	21,660	---	20,260	1,210	30
00	105,600	185,996	504	9,380	80	176,536
	---	40	---	10	30	---
	---	---	---	---	---	---
	---	---	2,560	---	---	---
	---	---	---	---	---	---
	---	---	---	---	---	---
	---	---	678	---	---	---
	---	---	84	---	---	---
	---	---	696	---	---	---
00	109,900	207,696	4,522	29,650	1,320	176,566





El primer fraccionador usado en la ilustración anterior contiene aproximadamente 40 bandejas de fraccionamiento del tipo de tamiz o de burbujeo, de aproximadamente 1,2 m. de diámetro y 23 m de altura, funciona a una presión de 22 atm. abs. con una temperatura de cabeza de aproximadamente 49° C. y una temperatura de fondo de 60° C. Los vapores de cabeza son enfriados a 43° C. por el refrigerador 56, para la condensación de la parte deseada de los vapores. La corriente 17 es eliminada del acumulador 57 a una temperatura de 43° C. y a una presión de 21 atm. abs. y una parte de dicha corriente es secada instantáneamente a una presión de 1,36 atm. abs. produciéndose una disminución de temperatura a -7° C. La parte fría destilada instantáneamente es conducida a través del intercambiador indirecto 61, donde enfría la parte restante, no destilada instantáneamente, a 16° C. El propileno líquido así enfriado a 16° C. es conducido a la columna de lavado 54. Los vapores de destilación instantánea procedentes de la operación de destilación instantánea son conducidos a una parte inferior del fraccionador 55 por el conducto 23.

El fraccionador 58 contiene aproximadamente 40 bandejas clásicas, tiene un diámetro aproximado de 61 cm y una altura de 23 m, trabaja a una presión de 21 atm. abs. y tiene una temperatura de cabeza de 4° C. y una temperatura de fondo de 49° C. Los vapores de cabeza, procedentes del fraccionador 58, son enfriados en el refrigerador 59 a -29° C. usando cualquier sistema clásico de refrigeración en dicho refrigerador.

Los monómeros polimerizables que pueden ser usados al poner en práctica la invención comprenden los siguientes : etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, hexeno-1, butadieno, isopreno, estireno, etc. Las combinaciones de estos monómeros para las correspondientes homopolimerización y copolimerización son las si-



güentes : buteno-1-etileno, buteno-1-propileno, penteno-1-propileno, hexeno-1-propileno, isopreno-butadieno, estireno-butadieno, estireno-isopreno, etc.

470 Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

La entidad solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios por aquellas mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

N O T A :

480 Describa suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo las siguientes particularidades características, sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita.

490

1). Procedimiento para la obtención de un polímero sólido mediante polimerización, en presencia de un catalizador que se forma al mezclar un compuesto de la fórmula R_nMX_m - donde R es un radical de alquilo, de ciclo alquilo o de arilo (o una combinación de los mismos) X es hidrógeno o halógeno, M es aluminio, galio, indio o talio, n es un entero comprendido entre 1 y 3 y m es



un entero comprendido entre 0 y 2 - con un haluro de un metal del Grupo IVB, VB, VIB u VIII del Sistema Periódico, un primer monómero de olefina, y copolimerizando luego el polímero así obtenido con más primer monómero y un segundo monómero de olefina, y lavando polímero sólido así producido con primer monómero sin reaccionar, c a r a c t e r i z a n d o s e dicho procedimiento por el hecho de que dicho primer monómero usado para lavar el polímero es obtenido por fraccionamiento de una mezcla de primero y segundo monómero sin reaccionar para obtener una primera fracción que contiene residuo de catalizador y polímero soluble, una segunda fracción que contiene una mezcla de los monómeros, una tercera fracción que contiene primer monómero purificado para la homopolimerización, y una cuarta fracción que comprende una mezcla de los monómeros para dicha copolimerización, empleándose dicha segunda fracción para lavar el polímero.

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que dicho primer monómero es propileno y dicho segundo monómero es etileno.

3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) o 2), caracterizado por el hecho de que el catalizador de polimerización es un catalizador que se forma al mezclarse cloruro de dietilaluminio y un complejo de la fórmula $3 \text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$.

4). Procedimiento según la reivindicación 2) o 3), caracterizado por el hecho de efectuarse la polimerización con propileno líquido como medio de reacción.

5). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2) a 4), caracterizado por el hecho de ejecutarse la polimerización a una temperatura comprendida entre 27° y 56° C.

6). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por el hecho de ejecutarse la polimeri



zación en presencia de un 0,15 a un 0,40% molar de hidrógeno, referido a la cantidad de dicho primer monómero presente.

525

7). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de ponerse en contacto el producto polimero con una dicetona para eliminar el residuo de catalizador antes de lavarlo con monómero.

530

8). Procedimiento según la reivindicación 7), caracterizado por el hecho de ponerse en contacto el polimero con una mezcla de acetilacetona y de óxido de propileno.

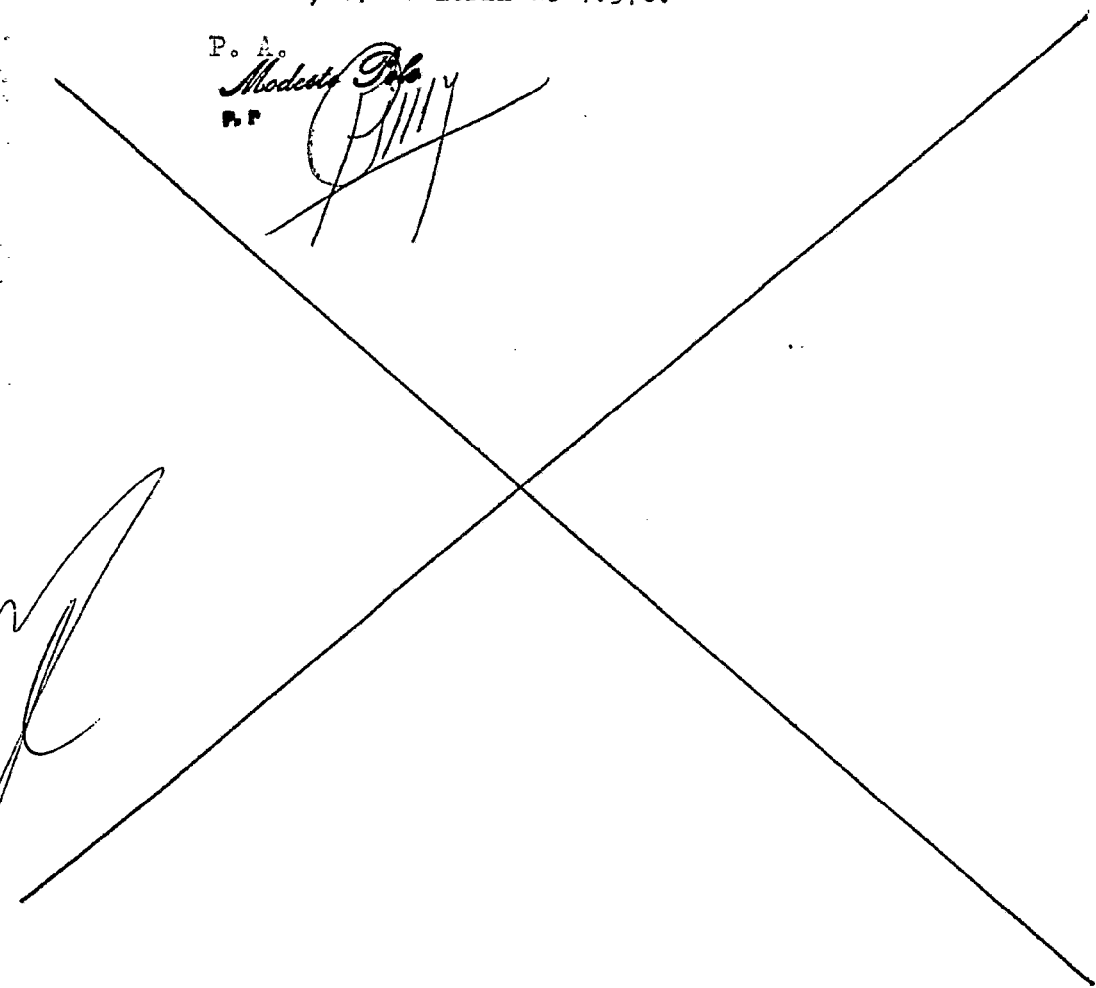
9). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UN POLÍMERO SÓLIDO".

Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de veintiuna hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara, y una hoja de dibujos que con la misma se acompaña.

MADRID, 17 de abril de 1.970.

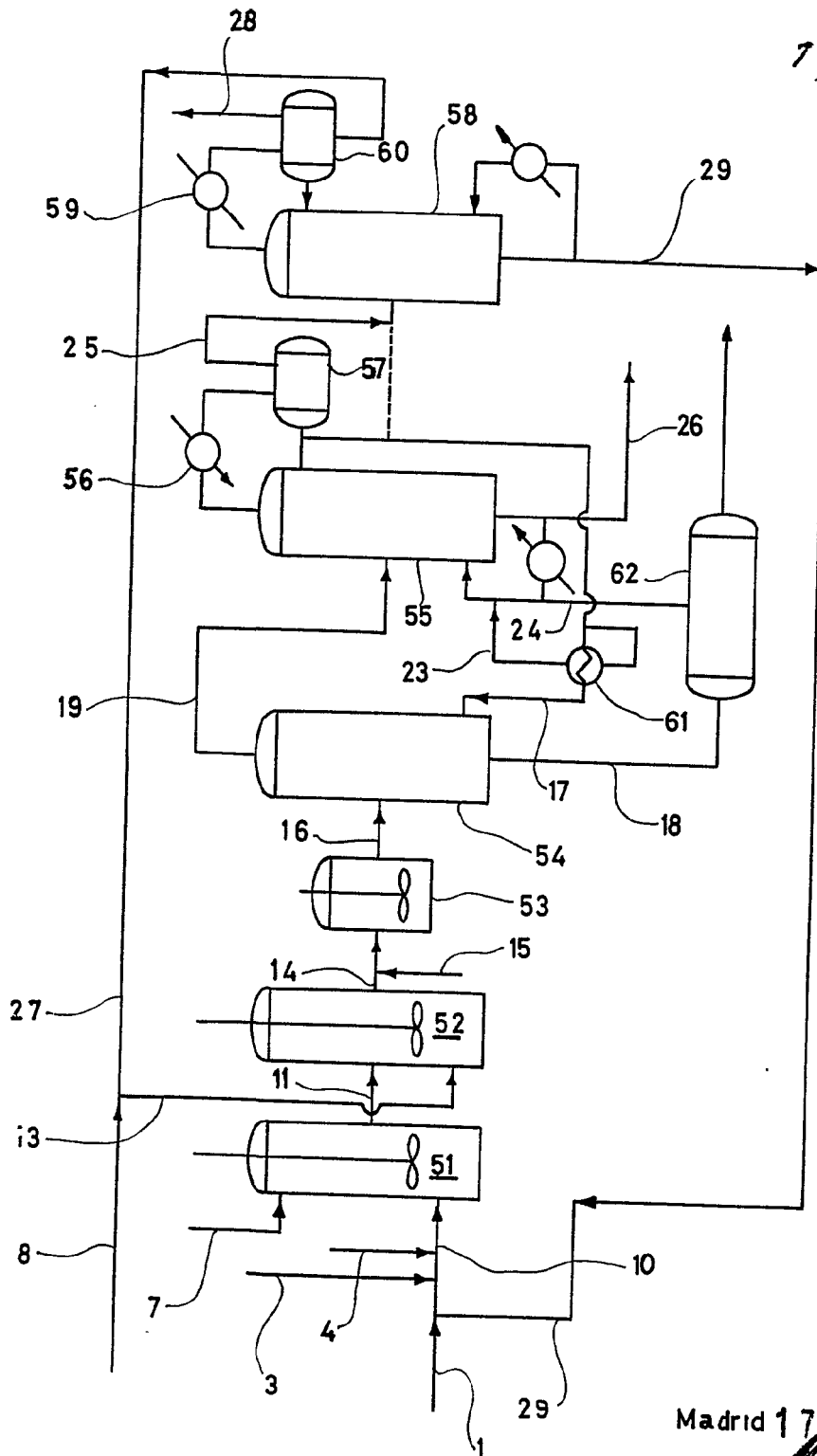
P. A.

Modesta P. A.
P. A.



378744

378744



ESCALA VARIABLE

Madrid 17 ABR. 1970

Modelo P. 10
(F) 1111